Abbildung 1. UV/Vis-Absorptionspektrum von $\text{Ti}_{\text{aq}}^{2+}$ (pH 0.5).

Redoxchemie von Titanverbindungen

Ti^{II} in wässriger Lösung

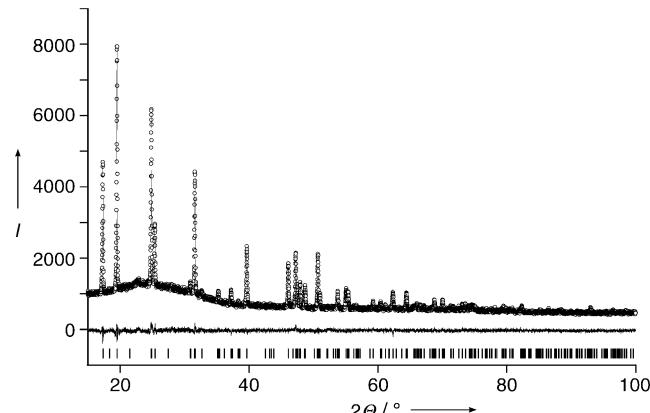
Ulrich Kölle* und Philipp Kölle

Nur wenige Verbindungen mit Titan in der Oxidationsstufe +II sind bekannt: einige Festkörper wie das nichtstöchiometrische Oxid TiO_x , das Hydrid TiH_2 sowie die Halogenide TiF_2 und TiCl_2 und davon abgeleitete Koordinationsverbindungen, TiCl_2L_n . Obwohl ein berechnetes Redoxpotential von $E^0(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}) = -0.37 \text{ V}$ (gegen die Normalwasserstoffelektrode (NWE)), das in Lehrbüchern^[1] und Tabellen^[2] angegeben wird, die Existenz eines $\text{Ti}_{\text{aq}}^{2+}$ -Ions nicht ausschließt, sind Ti^{II} -Verbindungen in wässriger Lösung nicht bekannt.^[1,3] Das sehr elektropositive Titan ($E^0(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^0) = -1.2 \text{ V}$ gegen NWE) löst sich jedoch mit Ausnahme von Flusssäure nicht in gewöhnlichen Säuren.^[4] Bei Korrosionsuntersuchungen an Titan in Flusssäure erhielten Straumanis et al. eine grüngelbe Lösung, in der sie $[\text{TiF}_6]^{3-}$ -Ionen vermuteten.^[5] Die Zuordnung der Oxidationsstufe +III stützte sich auf Redoxtitrationen sowie auf die Wasserstoffentwicklung beim Lösen des Metalls.

Wir fanden nun, dass sich Titan-Draht ($\varnothing = 0.5 \text{ mm}$, > 99%) mit lebhafter Wasserstoffentwicklung sowohl in Flusssäure als auch in wässrigen Lösungen von Säuren wie 5-proz. HBF_4 ,^[6] $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ oder 2 M H_2SO_4 löst, wenn diese Fluorwasserstoff enthalten. Die Farbe beim Lösen in Flusssäure ähnelt der von Straumanis et al. beschriebenen,^[7] mit stärkeren Säuren entstehen grüne Lösungen. Das UV/Vis-Absorptionsspektrum dieser Lösungen weist zwei Banden bei $\lambda \approx 430$ und 650 nm auf und ist daher mit dem Vorliegen eines Ti^{III} -Komplexes nicht vereinbar (Abbildung 1).^[8] Die grüne Farbe erinnert vielmehr an Ti^{II} in festem NaCl .^[9] Das Spektrum ist demjenigen des $\text{V}_{\text{aq}}^{3+}$ -Ions ($\lambda \approx 400$ und 600 nm ;^[10] $^3\text{T}_{1g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$ - und $^3\text{T}_{1g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}(\text{P})$ -Übergänge) sehr

ähnlich, das wie Ti^{II} d^2 -Konfiguration hat.^[11] Die grünen Lösungen sind mäßig luftrömpfindlich und werden bei Luftzutritt braunrot (Ti^{III}) und schließlich farblos (Ti^{IV}).

Aus Lösungen mit Konzentrationen $\gtrsim 0.2 \text{ M}$ scheidet sich ein grauweißer Niederschlag ab. Dieser Feststoff wird nach Entfernen des Wassers isoliert und mit Diethylether und Aceton gewaschen. Die Ti,F -Analyse entspricht der Zusammensetzung $\text{TiF}_3(\text{H}_2\text{O})_2$.^[12] Die Struktur der Verbindung konnte mithilfe von Pulverdiffraktometrie-Daten gelöst werden;^[13] die Rietveld-Verfeinerung konvergierte mit guten bis ausgezeichneten R -Werten. Abbildung 2 zeigt das

Abbildung 2. Beobachtetes und berechnetes Intensitätsprofil für $\text{Ti}(\text{TiF}_6)(\text{H}_2\text{O})_4$ aus der Rietveld-Verfeinerung, unten: Differenzkurve, Position der Bragg-Reflexe.

gemessene und berechnete Pulverdiffraktogramm. Die Standardabweichungen der Ortskoordinaten und der Bindungslängen erscheinen jedoch relativ groß.^[13] Dies kann in kristallographischen Versetzungsfehlern der Kettenstruktur begründet sein, die pulverdiffraktometrisch nicht ermitteln werden können.

Die Struktur besteht aus Ketten von entlang der kristallographischen *c*-Achse *trans*-verbrückten TiX_6 -Oktaedern ($\text{X} = \text{F}, \text{O}$) der kristallchemischen Formel $[\text{TiF}_4\text{F}_{2/2}]$ $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_{2/2}]$ (Abbildung 3). Die Verbindung ist isostruktuell zu $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{TiF}_6$ von Fischer et al.^[14] Entsprechend dem

[*] Prof. Dr. U. Kölle, Dipl.-Chem. P. Kölle
Institut für Anorganische Chemie
RWTH Aachen
52056 Aachen (Deutschland)
Fax: (+49) 241-80-92288
E-mail: u.koelle@ac.rwth-aachen.de

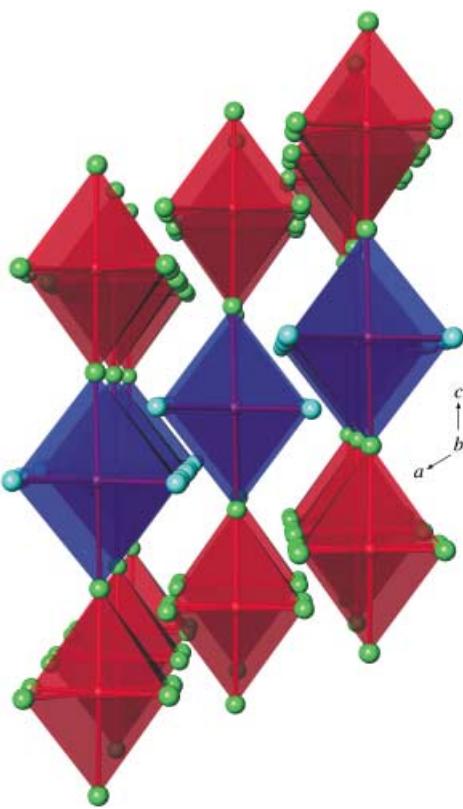
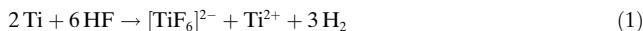


Abbildung 3. Struktur von $\text{Ti}(\text{TiF}_6)(\text{H}_2\text{O})_4$, Projektion entlang b . $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{F}_6$ rot, $\text{Ti}^{\text{II}}\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ blau.

Verhalten beim Lösen der Substanz werden den Titanzentren die Oxidationsstufen +II ($[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_{2/2}]$) und +IV ($[\text{TiF}_4\text{F}_{2/2}]$) zugeordnet. Da Fluor- und Sauerstoffatome aufgrund ihrer Formfaktoren nicht unterschieden werden können, wurde die Zuordnung anhand der Bindungslängen getroffen: Der größte Abstand von $2.07(2)$ Å wurde als $\text{Ti}^{\text{II}}\text{OH}_2$ definiert. Ti^{II} hat damit auch den größeren Abstand zu verbrückendem Fluorid ($2.00(2)$ Å); die $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{F}$ -Abstände betragen $1.97(2)$ Å zu verbrückendem und $1.94(1)$ Å zu terminalem Fluorid. Der kleinste Abstand zwischen Atomen benachbarter Ketten beträgt 2.65 Å, was starke Wasserstoffbrücken zwischen den Ketten vermuten lässt. Die Packung der Ketten „auf Lücke“ wird durch eine Versetzung von 2.62 Å in c -Richtung erreicht. Das X-Band-EPR-Spektrum des Feststoffs zeigt bei Raumtemperatur zwei Signale gleicher Phase bei $g = 1.9469$ und 1.9485 mit Linienbreiten von 120 und 24 G. Dies entspricht einem kubischen $S = 1$ -System mit sehr kleiner Nullfeldaufspaltung ($D < 0.003$ cm $^{-1}$).

$\text{Ti}(\text{TiF}_6)(\text{H}_2\text{O})_4$ löst sich langsam in neutralem Wasser zu einer klaren, gelblich-grünen Lösung, die beim Ansäuern grün wird und das gleiche UV/Vis-Absorptionsspektrum aufweist wie die Ausgangslösung. Daher formulieren wir Gleichung (1) für das Lösen von Titan in Flusssäure.



Das Vorliegen von Ti^{II} und Ti^{IV} im Verhältnis 1:1 ergibt eine gemittelte Oxidationsstufe von +III, was die Beobachtungen von Straumanis et al. erklärt.^[7] Gleichung (1) impli-

ziert darüber hinaus die Disproportionierung von Ti^{III} in Gegenwart von Fluorid gemäß Gleichung (2).



Wir konnten bestätigen, dass TiCl_3 beim Lösen in verdünnter Flusssäure eine grüne Lösung ergibt, was genau Gleichung (2) entspricht. Mit einem Wert von $E^0([\text{TiF}_6]^{2-}/\text{Ti}^0) \approx -0.8$ V^[4] aus Korrosionsmessungen von Titan in Flusssäure und dem berechneten Potential $E^0(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^0) = -1.2$ V ergibt sich ein großer positiver Wert für $E^0([\text{TiF}_6]^{2-}/\text{Ti}^{3+})$ und damit auch ein positives Potential für die Disproportionierung gemäß Gleichung (2).

Überschüsse an Fluorid und $[\text{TiF}_6]^{2-}$ können durch Zugabe von Ca^{2+} - oder Ba^{2+} -Ionen (als BF_4^- - oder CF_3SO_3^- -Salze) ausgefällt werden. Da das UV/Vis-Absorptionsspektrum der Lösung dabei unverändert bleibt, kann Ti^{2+} nur als Aqua-Ion vorliegen, wahrscheinlich als $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Die Bildung eines unlöslichen Hydroxids um pH 7 ist ebenfalls typisch für zweiwertige Übergangsmetallionen. Zurzeit beschäftigen wir uns mit der Charakterisierung des neuen Aqua-Ions und untersuchen seine Komplexbildungseigenschaften.

Eingegangen am 26. Februar 2003,
veränderte Fassung am 24. Juni 2003 [Z51280]

Stichwörter: Festkörperstrukturen · Fluoride · Koordinationschemie · Titan · UV/Vis-Spektroskopie

- [1] D. T. Richens, *The Chemistry of Aqua Ions*, Wiley, New York, **1997**, S. 208.
- [2] M. Pourbaix, *Atlas d'Équilibres Electrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, **1963**, S. 214.
- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, 5. Aufl., **1988**, S. 651.
- [4] *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. V (Hrsg.: A. J. Bard), Marcel Dekker, New York, **1976**, S. 307, zit. Lit.
- [5] M. E. Straumanis, C. H. Cheng, A. W. Schlechten, *J. Electrochem. Soc.* **1956**, *103*, 439; M. E. Straumanis, C. H. Cheng, A. W. Schlechten, *J. Electrochem. Soc.* **1956**, *103*, 440.
- [6] In diesem Fall ist der Fluorwasserstoff-Gehalt in HBF_4 für das Lösen des Titans verantwortlich.
- [7] UV/Vis-Absorptionsspektren von Lösungen, die einen Überschuss an Fluorid enthalten, sind stark pH-abhängig: Ab $\text{pH} > 3$ nimmt die Bande bei $\lambda = 430$ nm an Intensität zu und verschiebt sich leicht zu größeren Wellenlängen. Da sich das Spektrum des Aqua-Komplexes bis etwa $\text{pH} 6.5$ nicht ändert, sollte die von Straumanis et al. beobachtete Spezies ein $\text{Ti}^{\text{II}}\text{-Fluoro-Komplex}$ sein.
- [8] Ein d¹-Komplex zeigt nur eine Bande im sichtbaren Spektralbereich; die Jahn-Teller-Aufspaltung dieser Bande beträgt für Ti^{III} maximal $\Delta\lambda \approx 60$ nm.
- [9] Ti^{II} (0.5 Atom-% in NaCl) zeigt Banden bei $\lambda = 500$ und 800 nm;
 - a) W. E. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1121;
 - b) D. H. Brown, A. Hunter, W. E. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 79.
- [10] a) Lit. [1], S. 232; b) A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**, S. 399–401.
- [11] Mit den Banden bei $\lambda = 430$ und 650 nm berechnet man $B = 432$ cm $^{-1}$ und $\Delta_{\text{okt}} = 11\,665$ cm $^{-1}$ (vgl. V^{3+} : $B = 665$ cm $^{-1}$ und $\Delta_{\text{okt}} = 18\,620$ cm $^{-1}$).

- [12] Ber.: Ti 34.0, F 40.4 %; gef.: Ti (photometrisch H_2O_2) 35.7, F 40.0 %.
- [13] STOE-Debye-Scherrer-Diffraktometer, 0.3 mm-Kapillare, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $15 \leq 2\theta \leq 100^\circ$. Strukturlösung mit EXPO,^[16] Rietveld-Verfeinerung mit FULLPROF^[15] (Pseudo-Voigt-Profilfunktion, 5 Profilparameter, 1 Parameter für die Vorzugsorientierung, 2 Asymmetrieparameter, 1 genereller Skalierungsparameter, 4 Parameter für Gitterkonstanten, 8 Ortsparameter, 5 isotrope Versetzungsparameter). $R_p = 0.028$, $R_{wp} = 0.037$, $R_{\text{Bragg}} = 0.022$, $\text{GOF} = 0.97$ für 226 Bragg-Reflexe und 27 verfeinerte Parameter. Raumgruppe: $C2/m$; $a = 5.7075(2)$, $b = 10.2193(3)$, $c = 7.8915(2)$ Å, $\beta = 117.421(1)^\circ$; fraktionelle Koordinaten und isotrope Versetzungsparameter: $\text{Ti}^{\text{II}} 0\ 0\ 0$, $B_{\text{iso}} 1.6(2)$ Å²; $\text{Ti}^{\text{IV}} 0\ 0\ \frac{1}{2}$, $B_{\text{iso}} 1.1(2)$ Å²; $\text{F}(1) 0.998(5) 0\ 0.746(3)$, $B_{\text{iso}} 2.4(1)$ Å²; $\text{F}(2) 0.732(2) 0.861(1) 0.411(1)$, $B_{\text{iso}} 1.6(2)$ Å²; $\text{O} 0.708(2) 0.858(1) 0.900(2)$, $B_{\text{iso}} 3.7(4)$ Å². Abstände: $\text{Ti}^{\text{II}}\text{-F}(1) 2.00(2)$ Å, $\text{Ti}^{\text{II}}\text{-O} 2.07(1)$ Å, $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-F}(1) 1.94(2)$ Å, $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-F}(2) 1.97(1)$ Å.
- [14] J. Fischer, G. Keib, R. Weiss, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 338.
- [15] J. Rodriguez-Cavajal, FULLPROF 2000, Version 1.9b, Laboratoire Léon Brillouin, **2000**.
- [16] C. Giacovazzo, D. Siliqi, B. Carrozzini, A. Guagliardi, A. Moliterni, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.